Beiträge zur Kenntnis

der

Dinitrotoluole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

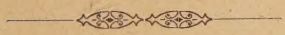
Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt

von

Fritz Grell

aus Freiburg in Schlesien.



Tübingen 1895.

Druck von W. Armbruster & O. Riecker.

Von der Fakultät angenommen am 31. Juli 1895.

Seinen lieben Eltern

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Häussermann im chemisch-technologischen Laboratorium der Technischen Hochschule Stuttgart begonnen und im chemischen Institut der Universität Tübingen zu Ende geführt.

Es ist mir ein Bedürfnis, an dieser Stelle meinem lieben, hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Häussermann, meinen innigsten Dank auszusprechen für die gütige Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit und bei meinen Studien im allgemeinen in so reichem Maasse angedeihen liess.

Meinem so rasch verstorbenen, sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Lothar von Meyer, werde ich für das mir stets bewiesene Wohlwollen ein treues Andenken bewahren.

Einleitung.

Die im Nachstehenden beschriebenen Versuche sind in der Absicht unternommen worden, die in der Kenntnis der isomeren Dinitrotoluole noch vorhandenen Lücken auszufüllen und zugleich die Unsicherheiten, welche bezüglich der Eigenschaften einzelner der hierher gehörenden Körper herrschen, zu beheben. Wenn auch die gestellte Aufgabe wegen der Schwierigkeiten der Beschaffung der Ausgangsmaterialien nicht in ihrem ganzen Umfang hat gelöst werden können, so habe ich dagegen einige neue Verbindungen zu erhalten und weiterhin die Beziehungen zwischen einer Anzahl vorher nicht genau bekannter Substanzen klar zu legen vermocht.

Die Arbeit selbst zerfällt in zwei, von einander unabhängige Abschnitte, deren erster dem Studium der durch Einwirkung von Salpetersäure auf das m-Nitrotoluol entstehenden Produkte gewidmet ist, während im zweiten die von dem o-Nitrotoluol sich ableitenden Dinitroderivate behandelt werden.

I. Teil.

Abkömmlinge des m-Nitrotoluols.

Das Verhalten des m-Nitrotoluols gegen konzentrierte Salpetersäure ist bereits von Beilstein und Kuhlberg, sowie von Hepp untersucht worden.

Die erstgenannten Forscher [1]) behandelten m-Nitrotoluol mit konzentrierter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur und erhielten dabei ein Produkt, welches nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff feine Nadeln vom Smp. 60° bildete. Um es von dem damals bereits bekannten, gleichfalls bei 60° schmelzenden 2,6 Derivat zu unterscheiden, bezeichneten sie es als γ-Dinitrotoluol, die Feststellung seiner näheren Constitution späteren Bearbeitern überlassend.

Obwohl an der Richtigkeit der von Beilstein und Kuhlberg über das γ-Dinitrotoluol gemachten, allerdings sehr knappen Angaben kein Zweifel besteht, so erschien es doch unwahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf m-Nitrotoluol nur ein einziges Dinitrotoluol ohne gleichzeitige Bildung eines isomeren entstehen solle. Es dürfte vielmehr erwartet werden, dass unter den von Beilstein und Kuhlberg angegebenen Bedingungen auch das von Städel [2]) und später von Hübner [3]) auf anderem Wege zuerst erhaltene 3,5 De-

---

1) Ann. 155, 25.
2) Ann. 217, 289.
3) Ann. 222, 74.

rivat vom Smp. 92—93° entstehen werde und dass demgemäss Beilstein und Kuhlberg sich nur auf die Isolierung des leicht in reinem Zustand erhältlichen einen Isomeren beschränkt hätten.

Die von mir ausgeführte Untersuchung hat die Richtigkeit dieser Annahme vollauf bestätigt und zugleich dargethan, dass dem γ-Dinitrotoluol die später von Beilstein vermutete Gruppierung $NO_2 : NO_2 = 1 : 2$ thatsächlich zukommt.

In Bezug auf die Arbeiten von Hepp [1]) ist zu bemerken, dass sich dieselben nur auf die Untersuchung isomerer Trinitroderivate des Toluols erstrecken, von welchen nur einziges hier in Betracht kommen wird.

a. Nitrierung des m-Nitrotoluols bei 100° nicht übersteigender Temperatur.

Das zu den Versuchen dienende m-Nitrotoluol wurde nach den Angaben von Buchka [2]) aus m-Nitro-p-toluidin durch Eliminieren der Amidogruppe hergestellt.

Behufs Gewinnung des als Ausgangsmaterial dienenden m-Nitro-p-toluidins wurde nach Gattermann [3]) in der Weise verfahren, dass 100 g p-Acettoluid in kleinen Portionen in 400 g Salpetersäure (d = 1,45) bei 30—40° unter beständigem Umrühren eingetragen wurden, worauf man die Lösung nach kurzem Stehen in kaltes Wasser goss und das ausgefallene Nitroprodukt aus Wasser umkrystallisierte. Nach dem Verseifen des bei 94—95° schmelzenden Präparates (30 g auf 50 g Alkohol und 10 g Kalihydrat) schied sich das m-Nitro-

1) Ann. 215, 366.
2) Ber. 22, 829.
3) Ber. 17, 1482.

p-toluidin in hellroten Nadeln vom Smp. 116° ab. Zum Zweck der Entamidierung wurden je 15 g desselben in 300 g Alkohol gelöst unter Zusatz von 45 g konzentrierter Schwefelsäure. Zu der kalt gehaltenen Lösung liess man dann 8 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, langsam zutreten, worauf die Umsetzung durch langsames Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasserdampf übergetrieben und das m-Nitrotoluol durch Rektifizieren rein erhalten.

Zum Zweck der Einführung einer zweiten Nitrogruppe wurden zunächst 13 g m-Nitrotoluol in einem Stöpselglase mit 13 g konzentrierter Salpetersäure längere Zeit geschüttelt. Die rote Lösung wurde dann auf Eis gegossen. Das Reaktionsprodukt erstarrte zu einer gelben krystallinischen Masse, die aber bei Zimmertemperatur wieder flüssig wurde. Das Öl wurde nach wiederholtem Waschen der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Zuerst ging wenig unverändertes m-Nitrotoluol über, später kam ein hellgelbes Öl, das für sich gesammelt wurde, zuletzt schieden sich aus dem Destillat feine weisse Nadeln aus, die, abfiltriert, nach dem Umkrystallisieren aus Äther, zuletzt aus Schwefelkohlenstoff, den Smp. 60—61° zeigten.

Bei einem zweiten Versuch wurde an Stelle reiner Salpetersäure eine Mischung von 10 g Salpetersäure und 20 g Schwefelsäure angewandt und sonst in gleicher Weise verfahren. Weiterhin wurde unter Beibehaltung der angegebenen Verhältniszahlen eine dritte Operation in der Wärme bei c. 70° ausgeführt, wobei sich ein von dem vorhergehenden nicht abweichendes Resultat ergab. In allen Fällen war somit neben dem festen, bei 60° schmelzenden γ-Dinitrotoluol noch ein öliger Körper er-

halten worden, welcher jedoch zurückgestellt wurde, um zunächst die Frage nach der Verteilung der beiden Nitrogruppen im γ-Dinitrotoluol zu erledigen.

Constitution des γ-Dinitrotoluols.

Um die Constitution des γ-Dinitrotoluols aufzuhellen, bemühte ich mich zunächst, dasselbe in eine Dinitrobenzoësäure überzuführen. Da von den 6 theoretisch möglichen Dinitrobenzoësäuren 5 bekannt sind, so musste sich auf diesem Wege ein Anhaltspunkt über die Stellung der einzelnen Nitrogruppen gewinnen lassen, wenn es gelang, die Methylgruppe in die Carboxylgruppe umzuwandeln.

Zum Zweck der Oxydation erhitzte ich je 1 g der Substanz mit 2,2 Kaliumbichromat und 6 g Schwefelsäure, die mit 6 g Wasser verdünnt war, zwei Tage lang am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten schieden sich kleine Krystalle ab, welche abfiltriert und in heissem Wasser gelöst wurden, wobei sie vorher schmolzen. Die wässrige Lösung wurde mit Bariumkarbonat neutralisiert, nach dem Abfiltrieren mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt, abermals filtriert und eingedampft. Nach dem Erkalten schieden sich kleine, federförmig gruppierte Nadeln ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 164°—165° schmolzen.

Bei einem zweiten Versuch bediente ich mich der Salpetersäure als Oxydationsmittel. Ich erhitzte je 0,5 g des Dinitrotoluols mit 6 g Salpetersäure (d = 1,5) 7 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 120—140°. Nach dem Erkalten bildete der Röhreninhalt eine klare Lösung, welche nach dem Öffnen mit Wasser in eine Schale gespült und zur Verjagung der Salpetersäure längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Auch in diesem

Falle schieden sich aus der erkalteten Flüssigkeit federförmig gruppierte Krystallnadeln ab, welche nach dem Umkrystallisieren bei 164—165° schmolzen.

Auf Grund dieses Verhaltens halte ich mich für berechtigt, die durch Oxydation des γ-Dinitrotoluols entstehende Säure als identisch mit der zuerst von Claus und Halberstadt [1]) durch Nitrieren von p-Nitrobenzoësäure erhaltenen 3,4 Dinitrobenzoësäure anzusprechen. Dieselben geben allerdings den Smp. ihrer Säure zu 161° an, doch werde ich hierauf später zurückkommen.

Nachdem so der Zusammenhang zwischen dem γ-Dinitrotoluol und einer der bekannten Dinitrobenzoësäuren klar gelegt war, konnte die Frage nach der Art der Gruppierung der Nitrogruppen im Dinitrotoluol als gelöst gelten.

Ich hielt es jedoch für wünschenswert, noch einen weiteren Constitutionsbeweis zu erbringen und stellte in dieser Absicht ein Dinitrotoluol her, in welchem nach seiner Entstehungsweise die einzelnen Substituenten dieselbe Stellung wie im 3,4 Dinitrotoluol einnehmen müssen.

Hierzu schlug ich einen Weg ein, welcher für die aromatischen Mononitroderivate von Sandmeyer [2]) aufgefunden, bis jetzt jedoch für Dinitroderivate noch nicht benützt worden war [3]). Im weiteren Verlauf dieser

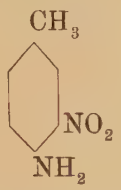
1) Ber. 13, 815.

2) Ber. 20, 1494.

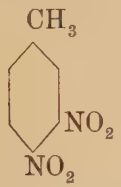
3) Die Modifikationen der Sandmeyer'schen Reaktion betreffend, welche von Gattermann und Angeli vorgeschlagen worden sind, bemerke ich, dass ich nach der von dem Ersteren angedeuteten Abänderung (Ber. 23, 1218.) zwar das 3,4 Dinitrotoluol erhalten habe, aber in geringerer Ausbeute als nach dem beschriebenen Verfahren. Auf den Vorschlag Angelis (Gazzetta chimica XXI. 2, 258), sich einer Kupfervitriol- und Natriumhypophosphitlösung zu bedienen, bin ich nicht näher eingegangen.

Untersuchung hat sich dann gezeigt, dass die Sandmeyer'sche Reaktion einer allgemeineren Anwendung fähig ist, als man seither angenommen hatte, indem sie durch die Gegenwart einer bereits vorhandenen Nitrogruppe nicht beeinträchtigt wird.

Als Nitrotoluidin von der Constitution



ist nach den Untersuchungen von Beilstein und Kuhlberg [1]) das schon eingangs erwähnte m-Nitro-p-toluidin anzusehen. Falls es gelang, die Amidogruppe gegen die Nitrogruppe auszutauschen, so musste, da hierbei ein Stellungswechsel ausgeschlossen erscheint, das resultierende Dinitrotoluol dieselben Eigenschaften wie das γ-Dinitrotoluol zeigen. In der That habe ich auf dem nachstehend beschriebenen Wege ein Dinitrotoluol erhalten, welchem unzweifelhaft die Constitution



zukommt und welches sich mit dem durch Nitrieren des m-Nitrotoluols gewonnenen identisch erwiesen hat.

Der hierzu eingeschlagene Weg weicht in manchen Punkten von dem von Sandmeyer angegebenen nicht unerheblich ab, so dass es geboten erscheint, die Einzelheiten des Verfahrens ausführlich zu beschreiben.

1) Ann. 155, 23.

15,2 g des Nitrotoluidins wurden mit 20 g Salpetersäure (d = 1,4) fein verrieben und 10 ccm Wasser zugefügt. Es entstand ein schwach gelblicher Brei, aus salpetersaurem Salz bestehend, welches bei grösserer Verdünnung nicht mehr beständig ist. In diesen mit Eis gut gekühlten Brei liess ich eine konzentrierte Lösung von 15 g Natriumnitrit langsam unter beständigem Rühren eintropfen. Dadurch wurde die Masse dünnflüssiger und schliesslich entstand eine gelbe bis braune, klare Lösung der entsprechenden Diazoverbindung. Dieselbe wurde in kleinen Portionen zu in einem grossen Kolben befindlichen Kupferoxydul, das nach Sandmeyer's Vorschrift [1]) aus 50 g Kupfervitriol dargestellt war, gegeben. Hierbei machte sich ein voluminöser Schaum, der auf Bildung jener eigentümlichen Doppelverbindung [2]) des Kupferoxyduls mit der Diazoverbindung beruht, bemerkbar. Durch Zugeben von Alkohol gelingt es zwar, denselben sofort zum Verschwinden zu bringen; doch wird nach meinen Beobachtungen in diesem Falle die Ausbeute geringer, während ein Alkoholzusatz [3]) bei anderen Umsetzungen dieser Art auffallender Weise förderlich ist. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurden die flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf abdestilliert. Zuerst ging mit dem Wasser ein hellgelbes Öl über, das nach m-Nitrotoluol roch, später schieden sich aus der trüben Flüssigkeit feine glänzende, farblose Nadeln ab, welche nach dem Abfiltrieren aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 61°, erwiesen

1) Ber. 20, 1494.

2) Eine derartige, interessante Doppelverbindung wurde einmal von Lellmann und Remy isoliert und zwar das β-Naphtalindiazobromid — Kupferbromür (siehe Ber. 19, 810).

3) Ber. 20, 1497.

sich in Äther leicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (70—80° siedend) schwerer löslich und lieferten bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und auch mit Salpetersäure dieselbe Dinitrobenzoësäure wie das γ-Dinitrotoluol.

Eine nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

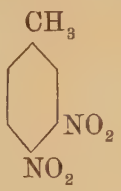
0,1412 g Substanz gaben 19,8 ccm N bei 22,0° und 727,3 mm, entsprechend 15,60 % N,

berechnet für $C_7H_6(NO_2)_2$ 15,39 % N.

Was die Löslichkeit [1]) in Schwefelkohlenstoff anbelangt, so fand ich, dass

2,26 Th. Dinitrotoluol sich in 100 Th. CS_2 von 17° lösen.

Dadurch ist der Beweis erbracht, dass das Dinitrotoluol, welches durch Ersatz der Amidogruppe durch die Nitrogruppe aus dem m-Nitro-p-toluidin entsteht, identisch ist mit dem γ-Dinitrotoluol Beilstein und Kuhlbergs und dass dem letzteren die Formel



zukommt, wie das schon von Beilstein vermutungsweise geäussert worden ist. Der einzige Einwurf, welcher gegen den von mir erbrachten Beweis erhoben werden könnte, ist die Thatsache, dass die aus dem γ-Dinitrotoluol erhaltene Dinitrobenzoësäure etwas höher schmilzt als die von Claus und Halberstadt gewonnene und dass sie nicht den bitteren Geschmack besitzt, welcher

1) Nach Beilstein halten 100 Tl. C_1S_2 von 17° 2,188 Tl. γ-Dinitrotoluol gelöst.

dieser Säure nach den Angaben der genannten Forscher zukommt. Wenn man jedoch bedenkt, dass ich meine Säure aus einheitlichem Material erhalten habe, so glaube ich annehmen zu dürfen, dass es Claus und Halberstadt trotz ihrer sehr mühsamen Arbeit nicht gelungen sei, die 3,4 Säure völlig rein von der gleichzeitig erhaltenen 2,4 Säure zu bekommen. Für diese Annahme spricht der bittere Geschmack, den ihre Säure zeigt und der durch Spuren der o-p-Dinitrobenzoësäure hervorgerufen worden sein mag [1]).

Zusammensetzung des öligen Körpers.

Der beim Nitrieren des m-Nitrotoluol erhaltene, mit Wasserdampf verhältnismässig leicht flüchtige, ölige Körper erwies sich frei von Mononitrotoluol und erstarrte auch bei längerem Stehenlassen in der Kälte nicht. Zweifellos ist derselbe nicht einheitlicher Natur; doch schlugen alle Versuche, ihn mit Hilfe von Lösungsmitteln in seine Bestandteile zu zerlegen, fehl.

Um seine Zusammensetzung aufzuhellen, wurde zunächst ein Oxydationsversuch mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ausgeführt. Aus dem Reaktionsprodukt liess sich eine Säure isolieren, welche nach der Reinigung durch das Bariumsalz hindurch, bei 203° schmolz und sich als identisch mit der gewöhnlichen Dinitrobenzoesäure von Cahours [2]) erwies.

---

1) Nach V. Meyers Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren (Ber. 27, p. 510, p. 1580, p. 3146) musste die 3,4 Dinitrobenzoësäure, in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäure gesättigt, einen Ester liefern.

Ich verfuhr nach der Vorschrift V. Meyers und erhielt aus 0,4011 g Säure 0,3189 g Ester. Es wurden demnach 76,27 % der Säure esterifiziert. Dies beweist, dass das genannte Gesetz auch in diesem Falle gültig ist.

2) Jahresberichte der Chemie 1847/48, 533.

Eine bessere Ausbeute erhielt ich, als ich die Oxydation mittelst Salpetersäure bewerkstelligte. In dieser Absicht erhitzte ich je 1 g des Öls mit 6 g Salpetersäure (d = 1,4) im zugeschmolzenen Rohr 7 Stunden lang auf 120—140°. Nach dem Erkalten und Öffnen der Röhren wurde die Flüssigkeit mit Wasser versetzt und solange in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt bis die Salpetersäure verjagt war. Der krystallinische Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und die heisse Lösung mit Barium-Karbonat bis zur neutralen Reaktion versetzt. Nach dem Abfiltrieren, Einengen und Erkaltenlassen schieden sich kleine Krystalle eines schwer löslichen Salzes ab, welche nach dem Trennen von der Mutterlauge und Umkrystallisieren ein einheitliches Aussehen besassen. Dieselben lieferten nach dem Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure reine Dinitrobenzoesäure von Smp. 203, während aus dem in der Mutterlauge enthaltenen Bariumsalz keine Säure von scharfem Schmelzpunkt isoliert werden konnte.

Um die von vornherein wahrscheinliche Gegenwart von 3,4 Dinitrotoluol in dem öligen Körper zu konstatieren, musste somit ein anderer Weg eingeschlagen werden. Ein solcher fand sich in der Überführung der Dinitrokörper in Diamine und in der Untersuchung der letzteren, welche, da ortho- und meta-Diamine entstehen müssen, mit Sicherheit durch charakteristische Reaktionen erkannt werden können.

Die Reduktion führte ich in der nachstehenden Weise aus. Zu mit Salzsäure übergossenem Zinn wurde eine Probe des Öles unter Umschütteln gegeben, wobei zunächst eine braunrote Färbung zu beobachten war, die von den zuerst entstehenden Nitrotoluidinen herrührte. Erst bei weiterer Reduktion in der Wärme wurde die

Lösung farblos. Durch wiederholtes längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde dieselbe entzinnt. Die nun erhaltene klare Lösung gab mit salpetriger Säure dieselbe, für m-Diamine charakteristische Färbung — Phenylenbraunreaktion — wie reines Toluylendiamin, welches durch Reduktion des reinen s-Dinitrotoluols vom Smp. 92—93° dargestellt worden war, während das durch Reduktion des 3,4 Dinitrotoluols gewonnene Toluylendiamin ceteris paribus diese Färbung nicht gab.

Was das Verhalten der obigen Lösung gegen andere Agentien betrifft, so gab dieselbe mit Chlorkalk eine rote und mit Eisenchlorid eine sehr intensiv rote Färbung. Die Chlorkalkreaktion glich der des reinen s-Toluylendiamins. Das 3,4 Toluylendiamin gab mit Chlorkalk gelbliche Flocken, die nicht näher untersucht wurden. Die erwähnte Eisenchloridreaktion des reduzierten öligen Vorlaufs deutet auf die Anwesenheit des 3,4 Toluylendiamins hin, das, wie alle o-Diamine diese charakteristische Färbung mit Eisenchlorid giebt.

Durch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche ist der Nachweis erbracht, dass entgegen den Angaben von Beilstein und Kuhlberg bei der Einwirkung von Salpetersäure und Salpeter-Schwefelsäure auf das m-Nitrotoluol zwei isomere Dinitrokörper entstehen, von welchen der eine ein o-Dinitro-, der andere ein m-Dinitroderivat darstellt.

Die Thatsache, dass B. und K. das in relativ grosser Menge sich bildende 3,5 Dinitrotoluol übersehen haben, erklärt sich dadurch, dass nur das 3,4 Isomere in festem Zustand erhalten werden kann und sich demgemäss leicht isolieren lässt, während das 3,5 Dinitrotoluol als solches nicht abgeschieden werden kann.

Die Gegenwart eines dritten Körpers in der öligen Parthie des Nitrierungsproduktes konnte ich nicht konstatieren, trotzdem die flüssige Beschaffenheit desselben wohl auf das Vorhandensein eines solchen hinzudeuten schien.

Es hat sich jedoch ergeben, dass Gemenge der isomeren Dinitrotoluole, in bestimmten Verhältnissen zusammengeschmolzen, auch bei Abwesenheit dritter Körper flüssig bleiben, indem ihr Schmelzpunkt unterhalb der Zimmertemperatur liegt.

Der Schmelzpunkt der Dinitrotoluole wird schon durch geringe Beimengungen eines isomeren ausserordentlich stark herabgedrückt, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

Ein Gemenge von

2 Th.	3,5	Dinitrot.	m.	5 Th.	3,4	Dinitrot.	bleibt flüssig,			
1 „	„	„	„	5 „	„	„	schmilzt bei	40—50°		
1 „	„	„	„	1 „	„	„	„	„	42—50°	
2 „	„	„	„	1 „	„	„	„	„	60—72°	

Durch dieses Verhalten erklärt sich die Thatsache, dass das aus dem Nitrierungsprodukte des m-Nitrotoluols durch Destillieren mit Wasserdampf erhaltene Gemenge flüssig bleibt, hinlänglich.

b. Nitrierung des m-Nitrotoluols bei höherer Temperatur.

Wie eingangs erwähnt, hat schon Hepp [1]) gezeigt, dass beim Behandeln von m-Nitrotoluol mit überschüssiger Salpeter-Schwefelsäure bei der Siedhitze 2 isomere Trinitrokörper entstehen, welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff unterscheiden.

1) Ann. 215, 366.

Den in Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Körper hat Hepp als β-, den in Schwefelkohlenstoff schwerer löslichen als γ-Derivat bezeichnet. Der Umstand, dass das γ-Trinitrotoluol beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak β, 4, 6 Dinitrotoluidin liefert, wies darauf hin, dass der Eintritt der dritten Nitrogruppe in die p-Stelle zu der dem Methyl zunächst befindlichen Nitrogruppe erfolgt.

Ich versuchte nun, in das 3,4 Dinitrotoluol eine weitere Nitrogruppe einzuführen, stiess jedoch hierbei auf sehr erhebliche Schwierigkeiten, indem sich eine oxydierende Wirkung der Salpetersäure geltend machte, welche zu der entsprechenden Dinitrobenzoesäure vom Smp. 162° führte.

Erst als ich das bereits früher von Häussermann [1]) angegebene Verfahren zur Nitrierung des 2,4 Dinitrotoluols auf das vorliegende Isomere anwandte, gelang es, das γ-Trinitrotoluol vom Smp. 104 zu erhalten.

Ich verfuhr dabei in der Weise, dass ich 0,5 g Dinitrotoluol in 6 g reiner konzentrierter Schwefelsäure (96 bis 98 %) unter schwachem Erwärmen in einem Glasrohr löste, dann mit Eis kühlte und 3 g der 100 % Salpetersäure [2]) zugab. Die Röhre zog ich in eine feine Kapillare aus und liess dieselbe offen, um die Nitrierung bei gewöhnlichem Druck vornehmen zu können. Nach mehrstündigem Stehen erwärmte ich die Röhre im Wasserbade auf 80° und hielt sie 14 Stunden auf dieser Temperatur. Es trat nur wenig Gasentwicklung infolge geringer, aber unvermeidlicher Oxydation auf. Das erkaltete Nitriergemisch goss ich auf Eis, wobei sich eine

1) Zeitschrift f. angew. Chem. 1891, pag. 22.

2) von Valentiner und Schwarz, Leipzig, bezogen.

weisse krystallinische Substanz abschied, die sich rasch zu Boden setzte. Ich filtrierte und zog den getrockneten Rückstand mit wenig Schwefelkohlenstoff aus. Ein sehr geringer Teil war augenscheinlich in diesem Lösungsmittel leichter löslich als die Hauptmenge. Letztere löste sich leicht in Benzol und heissem Alkohol, schwer in kaltem, ebenso in Ligroin. Nach dem Umkrystallisieren schmolz der Körper bei 104°. Ich hatte somit das erwartete γ-Trinitrotoluol in Händen, was auch die Analyse bestätigte.

Eine nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

0,1386 g Substanz gaben 23,1 ccm N bei 21° und 730,4 mm, entsprechend 18,68% N,

berechnet für $C_7 H_5 (NO_2)_3$ 18,50% N.

II. Teil.

Abkömmlinge des o-Nitrotoluols.

Von dem o-Nitrotoluol leiten sich 4 Isomere, das 2,3, das 2,4, das 2,5 und das 2,6 Dinitrotoluol ab. Nur das 2,4 und das 2,6 Derivat können, von dem o-Nitrotoluol ausgehend, erhalten werden, die beiden anderen Isomeren lassen sich nur auf Umwegen erhalten.

Nitrierung des o-Nitrotoluols.

Beim Behandeln von o-Nitrotoluol (10 Th.) mit einem Gemenge von Salpetersäure (7,5 Th., d = 1,5) und Schwefelsäure (15 Th, d = 1,84) bei einer Temperatur von 60° erhält man eine krystallinisch erstarrende Masse (12,8 Th), deren Erstarrungspunkt bei 48° liegt. Aus derselben lässt sich der grössere Teil des darin enthaltenen 2,4 Dinitrotoluols dadurch abscheiden, dass man zu einer Lösung von 100 g des getrockneten Nitrierungsproduktes in gleichem Gewicht Benzol bei einer Temperatur von 17° ein der Lösung gleiches Volumen Petrolbenzin, d = 0,712 [1]), unter Umrühren hinzugiebt. Dabei scheidet sich ein gelbliches Öl aus, welches sich bei mehrstündiger Berührung mit der Lösung in weisse Kryställchen verwandelt.

1) Das angewandte Petrolbenzin destillierte von 70—140° und liess bis 100° 72 Volumenprozente übergehen.

Nach dem Abfiltrieren von der Mutterlauge und nach dem Umkrystallisieren aus 1/4 des Gewichtes an Benzol erhält man direkt das bei 70,5° schmelzende Dinitrotoluol, dessen noch nicht bekannte Löslichkeitsverhältnisse nachstehend angegeben sind.

1 Th. Dinitrotoluol löst sich bei 15° in 34 Th. Alkoh. 98%
1 „ „ „ „ „ 17° „ 32,5 „ „ „
1 „ „ „ „ „ 41° „ 9,9 „ „ „
1 „ „ „ „ „ 50° „ 4,8 „ „ „

In kochendem Alkohol ist der Körper in jedem Verhältnis löslich.

1 Th. Dinitrotoluol löst sich bei 16° in 1,8 Th. Benzol
1 „ „ „ „ „ 17° „ 1,5 „ „

In heissem Benzol ist der Körper in jedem Verhältniss löslich.

1 Th. Dinitrotol. löst sich bei 17° in 160 Th. Petrolbenz.
1 „ „ „ „ „ 70° „ 10,7 „ „

Kocht man Dinitrotoluol mit Wasser und filtriert die kochende Lösung, so scheiden sich aus 1 Liter der Flüssigkeit beim Erkalten auf 8° 2,1 g Substanz ab. Auch mit Wasserdampf ist der Körper, wenn auch sehr schwer flüchtig, indem mit 1 kg Wasserdampf 2,2—2,3 g übergehen.

Nach dem Verdunsten der von dem rohen 2,4 Dinitrotoluol abfiltrierten Mutterlauge hinterbleibt ein rötlich gefärbtes Öl, welches nach mehrtägigem Stehen zu einer von 35—55° schmelzenden Masse erstarrt. Das Öl ist identisch mit dem sogenannten „flüssigen Dinitrotoluol", wie es durch Abpressen des technischen Dinitrotoluols als Nebenprodukt erhalten wird.

Trotzdem sich zahlreiche Forscher mit dem flüssigen

Dinitrotoluol beschäftigt haben [1]), steht seine Zusammensetzung bislang nicht mit Sicherheit fest.

Insbesondere ist es noch nicht gelungen, das 2,6 Dinitrotoluol, dessen Vorhandensein in dem öligen Produkt allerdings von mehreren Seiten angenommen worden war, als solches zu isolieren.

Durch lange fortgesetztes Umkrystallisieren des von dem technischen Dinitrotoluol abgepressten, nach längerem Stehen erstarrten Öles aus Benzol und schliesslich aus Alkohol liess sich jedoch bei Verwendung einiger Kilogramm Material reines 2,6 Dinitrotoluol vom Smp. 60—61° erhalten.

Etwas leichter gelingt die Abscheidung dieses Körpers durch wiederholte fraktionierte Destillation im Vakuum. Bei einem Druck von 20 mm siedet das 2,6 Dinitrotoluol bei 167,5°, während der Siedepunkt des 2,4 Isomeren bei 182° (unkorr.) liegt.

Dementsprechend kann die von Beilstein in dessen Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. II, 93, vertretene Ansicht, dass das 2,6 Dinitrotoluol nur aus 2,6 Dinitro-p-Toluidin erhalten werden könne, nicht mehr aufrecht erhalten werden: das 2,6 Dinitrotoluol bildet sich ausserdem bei der Einwirkung von Salpetersäure auf o-Nitrotoluol, allerdings in geringerer Menge als das 2,4 Isomere.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit werden folgende Zahlen erhalten:

---

1) Rosenstiehl, Annales de chimie et de physique 27, 470.
Cunerth, Ann. 172, 221.
Bernthsen, Ber. 15, 3016.
Claus und Becker, Ber. 16, 1596.
Nölting und Witt, Ber. 18, 1336.
Städel, Ann. 225, 384.
Ullmann, Ber. 17, 1957.

1 Th. 2,6 Dinitrotoluol löst sich bei 17° in 19,8 Th. Alkohol
1 „ „ „ „ „ „ 23° „ 15,4 „ „
1 „ „ „ „ „ „ 39° „ 5,3 „ „

In kochendem Alkohol ist der Körper in jedem Verhältniss löslich.

1 Th. 2,6 Dinitrotoluol löst sich bei 16° in 1,44 Th. Benzol.

In heissem Benzol löst es sich in jedem Verhältnis.

1 Th. 2,6 Dinitrotoluol löst sich bei 16° in 120 Th. Petrolbenz.

Aus kochendem Wasser krystallisieren aus 1 Liter Lösung beim Erkalten 1,6—1,8 g aus. Mit 1 kg Wasserdampf destillieren ca 6 g über.

Die Thatsache, dass sich eine Mischung von 2,6 und 2,4 Dinitrotoluol trotz der verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen in Alkohol unter gewöhnlichen Umständen nicht mit Hilfe dieses Vehikels in ihre Componenten zerlegen lässt, erklärt sich dadurch, dass die beiden Körper in gleicher Weise wie 3,4 und 3,5 Dinitrotoluol sich miteinander zu einem leicht schmelzenden Gemenge vereinigen.

In der That erhält man durch Mengen und Zusammenschmelzen von 2,4 und 2,6 Dinitrotoluol in den nachstehenden Verhältnissen Gemische, welche einen Schmelzpunkt zeigen, der weit unterhalb demjenigen des niedrigst schmelzenden Bestandteils liegt.

Ein Gemenge von
2 Th. Dinitrot. 2,4 mit 5 Th. Dinitrot. 2,6 beginnt bei 36°
1 „ „ „ „ 5 „ „ „ „ „ 42°
1 „ „ „ „ 1 „ „ „ „ „ 38°
2 „ „ „ „ 1 „ „ „ „ „ 45
zu schmelzen und verflüssigt sich bei einer nur c. 6—15° höher liegenden Temperatur vollkommen.

Diese Beobachtungen erklären die Thatsache, dass das von dem technischen Dinitrotoluol abgepresste Gemenge von 2,4 und 2,6 Dinitrotoluol lange Zeit flüssig bleibt.

2,5 Dinitrotoluol.

Die Angaben von Limpricht [1]), dass unter den Nitrierungsprodukten des o-Nitrotoluols 2,5 Dinitrotoluol enthalten sei, kann ich nicht bestätigen, trotzdem eine Reihe von Versuchen behufs Nachweis dieses Körpers angestellt worden ist. Bis jetzt ist dieses Dinitrotoluol nur von Nietzki [2]) und Rozanski [3]) und zwar in geringen Mengen erhalten worden, so dass über seine Eigenschaften noch Unsicherheit herrscht. Ich habe nun diesen Körper auf einem andern, bisher noch nicht benützten Wege hergestellt und zwar in der Weise, dass ich das gleiche Verfahren anwandte, dessen ich mich bei der Darstellung des 3,4 Isomeren bedient hatte. Als Ausgangamaterial benützte ich das 5-Nitro-o-toluidin [4]).

15 g des Nitrotoluidins wurden mit 20 g Salpetersäure (d = 1,4) und 5 ccm. Wasser verrieben. Hierzu wurden langsam 8 g Natriumnitrit, in 20 ccm. Wasser gelöst, hinzugefügt. Die Masse ging allmählich in Lösung, wobei nur geringe Gasentwicklung auftrat; darauf wurden weitere 8 g Nitrit in wässriger Lösung hinzugegeben und nach einigem Stehen die Flüssigkeit zu dem aus 50 g Kupfersulfat nach Vorschrift bereiteten Kupferoxydul gegossen. Wieder trat die lästige Schaumbildung auf. Nach Beendigung der Gasentwicklung trieb ich die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches mit Wasserdampf ab. Zuerst destillierten geringe Mengen flüssig bleibender Substanz, darauf kam das Dinitrotoluol in schönen farblosen Nadeln, welche abfiltriert und wieder-

1) Ber. 18, 1402.
2) Ber. 21, 433.
3) Ber. 22, 2680.
4) Beilstein und Kuhlberg, Ann. 158, 345.

holt aus Alkohol und Ligroin umkrystallisiert wurden Sie lösten sich in Alkohol, Äther und Eisessig leicht, weniger in Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin und schmolzen in Übereinstimmung mit den Angaben Rozanskis bei 52,5° [1]).

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas gab folgende Werte:

0,1720 g Substanz lieferten 24,2 ccm N bei 22° und 730,2 mm, entsprechend 15,70 % N,

berechnet für $C_7H_6(NO_2)_2$ 15,39 % N.

Es war also unzweifelhaft ein Dinitrotoluol und zwar seiner Entstehung nach das 2,5 Derivat gebildet worden.

Oxydation des 2,5 Dinitrotoluols.

Das auf oben beschriebene Weise erhaltene Dinitrotoluol unterwarf ich einer Oxydation, da diese zur 2,5 Dinitrobenzoësäure führen musste, die früher von Griess [2]) aus den Nitrierungsprodukten der o-Nitrobenzoësäure isoliert worden war. Bei der Oxydation folgte ich dem schon vorher benützten Verfahren.

0,2 g Dinitrotoluol wurde mit 3 g Salpetersäure im geschlossenen Rohr mit einem Lothar Meyer'schen Ofen auf 140° erhitzt, die Temperatur blieb während 7 Stunden auf dieser Höhe. Die Bombe zeigte ziemlichen Druck beim Öffnen. Ihren Inhalt goss ich in wenig Wasser, wobei sich einige Kryställchen ausschieden. Die Salpetersäure dampfte ich auf dem Wasserbade ab. Den krystallinischen Rückstand führte ich mittelst Bariumkarbonat in das Bariumsalz über. Nach dem Zer-

1) Damit dürfte die Angabe Nietzkis, der Schmelzpunkt läge bei 48°, widerlegt sein.

2) Ber. 7, 1223.

setzen desselben mittelst Schwefelsäure schied sich beim Eindampfen der wässrigen Lösung die Säure in Kryställchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Smp. 177° zeigten und sich hiermit, sowie durch ihr Verhalten und Aussehen als die Griess'sche Säure erwiesen.

2,3 Dinitrotoluol.

Ein dieser Constitution entsprechendes Dinitrotoluol ist bis jetzt nur einmal in minimalen Mengen von Rozanski [1]) aus Dinitro-p-toluylsäure durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf höhere Temperatur erhalten worden, so dass ausser dem Schmelzpunkt sonstige Eigenschaften nicht bekannt sind. Um zu diesem Körper zu gelangen, ging ich von dem 3 Nitro-o-toluidin aus, welches ich nach den Angaben von Lellmann und Würthner [2]) darstellte. 40 g o-Acettoluid werden in ein gut gekühltes Gemisch von 150 g rauchender Salpetersäure und 50 g Eisessig eingetragen. Man lässt einige Stunden stehen, giesst dann das Nitrierungsprodukt in Eiswasser, den Niederschlag löst man in Alkohol, kocht mit Kalilauge einige Minuten und fügt 1/3 des Volumens heisses Wasser hinzu. 5-Nitro-o-toluidin scheidet sich in Nadeln aus, 3-Nitro-o-acettoluid in Körnern, die durch Absieben getrennt werden. Lellmann und Würthner verseifen letzteres mit Salzsäure. Ich zog es vor, die Verseifung mit Kalilauge vorzunehmen. Nimmt man von vornherein bei der Verseifung des Nitrierungsproduktes viel Alkohol, so krystallisiert beim Erkalten nur reines 5-Nitro-o-toluidin aus. Beim Eindampfen der Mutterlauge

1) Ber. 22, 2675.
2) Ann. 228, 240.

wird das 3-Nitro-o-acettoluid verseift, das 3-Nitrotoluidin scheidet sich als Öl aus, das beim Erkalten zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Zur Trennung des 3-Nitrotoluidins von dem anhaftenden Isomeren empfiehlt es sich dann, aus Äther umzukrystallisieren, aus welchem Lösungsmittel ersteres in schönen grossen orangefarbenen Krystallen erhalten wird, während letzteres und geringe Mengen unverseiften 3-Nitro-o-acettoluids in kleinen Nädelchen krystallisieren, die sich auch durch Absieben gut trennen lassen. Aus Alkohol erhielt ich das Nitrotoluidin in jenen Prismenbündeln wie die genannten Chemiker. Es zeigte den angegebenen Smp. 97°.

Zum Zweck der Überführung der in o-Stelle zum Methyl befindlichen Amidogruppe in die Nitrogruppe rührte ich 7,5 g Nitrotoluidin mit 10 g Salpetersäure (d = 1,4) zusammen, worin es sich zum Unterschied von den bei der Darstellung des 3,4 und 2,5 Dinitrotoluols angewandten Isomeren leicht löst. Auf Zusatz von 5 ccm Wasser fällt es jedoch grösstenteils wieder aus. In diesen Brei gab ich im Ganzen 10 g Nitrit, in 20 ccm Wasser gelöst, unter denselben Bedingungen wie früher und goss die resultierende, klare Lösung der Diazoverbindung, die nur sehr geringe Mengen unverändertes Nitrotoluidin enthielt, zu dem aus 25 g Kupfervitriol bereiteten Kupferoxydul. Die Schaumbildung war nicht besonders stark und verschwand ziemlich bald. Nach einigem Stehen destillierte ich mit Wasserdampf, zunächst ging ein wesentlich aus Nitrokresol bestehendes Öl über, dann kamen kurze, feine Nadeln, welche abfiltriert und in heissem Ligroin gelöst wurden, wobei geringe Mengen harziger Bestandteile zurückblieben. Beim Erkalten schied sich der Körper in verfilzten, gelblichen Nadeln aus. Dieses Rohprodukt löst sich mit

Leichtigkeit in Eisessig, auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung, fallen feine, farblose Nädelchen aus, die in Übereinstimmung mit den Angaben Rozanskis bei 63° schmelzen, also das 2,3 Dinitrotoluol wirklich sind. Dementsprechend gab eine nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung folgende Werte:

0,1408 g Substanz gab 19,7 ccm N bei 21° und 730,2 mm, entsprechend 15,67 % N,

berechnet für $C_7H_6(NO_2)_2$ 15,39 % N.

Ich untersuchte dieses Dinitrotoluol auf seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff und fand, dass 5,06 Th. desselben von 100 Th. CS_2 bei 23° gelöst werden.

Oxydation des 2,3 Dinitrotoluols.

Von den 6 von der Theorie vorausgesehenen Dinitrobenzoesäuren sind nur 5 bekannt. Die 2,3 Säure war bisher noch nicht erhalten worden. Es lag nun nahe, das 2,3 Dinitrotoluol der Oxydation zu unterwerfen, da diese zu der noch fehlenden Dinitrobenzoesäure führen musste, und in der That ist es mir auf diesem Wege gelungen, die Säure zu erhalten.

Ich verfuhr in folgender Weise: je 0,4 g Dinitrotoluol wurden mit 5 g Salpetersäure (d = 1,44) 6 Stunden lang im Einschmelzrohr [1]) auf 140—150° erhitzt. Das Oxydationsprodukt wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade von der Salpetersäure befreit und gerade so wie die isomeren Säuren durch das Bariumsalz hindurch gereinigt. Ich erhielt so schliesslich bei 201° schmelzende Kryställchen, die in Äther, kaltem Alkohol und

1) Es empfiehlt sich, kleine Röhren zu verwenden, da in solchen, offenbar des höheren Druckes wegen, die Ausbeute besser ist als in grösseren, in welchen sich auffallend viel Oxalsäure gebildet hatte.

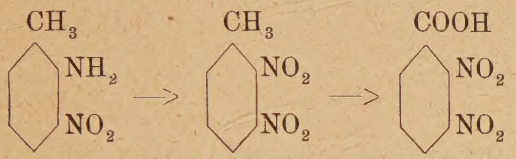
Essigsäure leicht, schwerer in Wasser, sehr schwer in Benzol löslich sind und schwach bitter schmecken.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte nachstehende Werte:

0,1535 g Substanz gaben 18,2 ccm N bei 22° und 731,7 mm, entsprechend 13,25 % N,

berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2COOH$ 13,21 % N.

Die erhaltene Substanz war also die gewünschte Säure. Über ihre Constitution kann infolge ihrer Entstehungsweise



kein Zweifel herrschen.

Bei der Darstellung von Salzen dieser neuen Säure beschränkte ich mich auf das Bariumsalz, da von den Isomeren auch nur diese bekannt sind.

Bariumsalz der 2,3 Dinitrobenzoesäure.

Die wässrige Lösung der 2,3 Säure wurde mit aufgeschlämmtem Bariumkarbonat versetzt und schwach erwärmt. Die vom Bariumkarbonat abfiltrierte Lösung wurde auf dem Wasserbade konzentriert. Beim Verdunsten schieden sich kleine Blättchen aus, die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurden und 2,3 dinitrobenzoesaures Barium darstellten. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und enthält Krystallwasser. Bei der Bestimmung desselben ergab sich, dass dasselbe erst bei 135—140° vollständig entweicht.

0,2298 g des Salzes verloren beim Trocknen bis zur Gewichtskonstanz 0,0251 g Wasser,

entsprechend 10,92 % H_2O

berechnet für

$\left(Ba\ (C_6H_3\ (NO_2)_2\ CO_2)_2 + 4\ H_2O\right)$ 11,41 % H_2O.

Die Bestimmung des Bariums im Rückstand, dem wasserfreien Salz, lieferte folgenden Wert:

0,2047 g gaben 0,0861 g $BaSO_4$,

dies entspricht 24,73 % Ba,

berechnet für Ba $\left(C_6H_3\ (NO_2)_2\ CO_2\right)_2$ 24,51 % Ba.

Dem Salz kommt demnach die Formel

Ba $\left(C_6H_3\ (NO_2)_2\ CO_2\right)_2 + 4\ H_2O$ zu.

Verhalten der o-Dinitrotoluole gegen Ammoniak.

Nach Laubenheimer [1]) tauschen o-Dinitroderivate beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak eine Nitrogruppe gegen eine Amidogruppe aus. Es erschien wünschenswert, die beiden o-Dinitroderivate des Toluols dieser Reaktion zu unterwerfen, um so vielleicht einen Schluss auf die relative Festigkeit der einzelnen Nitrogruppen zu gewinnen.

Bezüglich des 2,3 Derivates verfuhr ich in der Weise, dass ich 0,3 g Dinitrotoluol in Alkohol löste, mit Ammoniak sättigte und im geschlossenen Rohr auf 130—140° erhitzte. Beim Öffnen der Röhren zeigten der starke Druck und die eingetretene Gelbfärbung der Flüssigkeit an, dass eine Einwirkung stattgefunden hatte. Nach dem Verjagen des Ammoniaks und des grössten Teils

1) Ber. 9, 1826.

vom Alkohol goss ich die Flüssigkeit in Wasser. Es schieden sich Nadeln aus, die aus Äther umkrystallisiert wurden. Die erhaltenen Krystalle zeigten dieselbe Form wie das 3-Nitro-o-toluidin und in Übereinstimmung hiermit den Smp. 97 [1]). Um jedoch ganz sicher zu sein, dass gerade die in o-Stelle zum Methyl befindliche Nitrogruppe ausgetauscht worden sei, entamidierte ich das Präparat in der von Hönig [2]) zur Darstellung von s.-Dinitrotoluol angegebenen Weise. Ich löste das Nitrotoluidin in Alkohol, trug trocknes Nitrosylsulfat im Überschuss ein und kochte eine Zeit lang. Den nach dem Abdestillieren des Alkohols bleibenden Rückstand trug ich in Wasser ein, worauf sich ein Öl abschied, das mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Das ölige Destillat zeigte den Geruch des m-Nitrotoluols. Es wurde reduziert und erwies sich frei von der o-Verbindung, indem die salzsaure, mit p-Toluylendiamin versetzte Lösung des Toluidins auf Zusatz von Eisenchlorid keine Grünfärbung zeigte [3]). Es hatte sich also in diesem Falle die dem Methyl benachbarte Nitrogruppe als die beweglichere erwiesen.

Das auf dem gleichen Wege aus 3,4 Dinitrotoluol mittelst alkoholischem Ammoniak erhaltene Nitrotoluidin zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 108° und erwies sich mit dem aus p-Nitro-m-kresoläthyläther mit Ammoniak erhaltenen 4-Nitro-m-toluidin [4]) identisch.

---

1) Nach den Angaben von Limpricht, Ber. 18, 1401, bez. Nölting, Ber. 24, 554, soll dem 2 Nitro-m-Toluidin der Smp. 53° zukommen, jedoch scheint diese Angabe nicht ganz einwurfsfrei zu sein.

2) Ber. 20, 2418.

3) Nietzki, Ber. 10, 1157.

4) Städel und Kolb, Ann. 259, 224.

Um jeden Zweifel zu beseitigen, spaltete ich wie vorher die Amidogruppe ab. Mit Wasserdampf ging ein Produkt über, das krystallinisch erstarrte und aus Äther umkrystallisiert bei 54° schmolz. Somit lag also das p-Nitrotoluol vor, dessen charakteristischen Geruch das Präparat sehr deutlich zeigte. Es musste also die zum Methyl in m-Stellung befindliche Nitrogruppe gegen die Amidogruppe ausgetauscht worden sein. Hiermit halte ich die Identität dieses Nitrotoluidins mit dem von Städel und Kolb erhaltenen für genügend bewiesen.

In beiden Fällen verläuft die Einwirkung des Ammoniaks auf das Dinitrotoluol im Sinne der folgenden Endgleichung:

$$C_7H_6(NO_2)_2 + 2\,NH_3 = C_7H_6\begin{matrix}NH_2\\NO_2\end{matrix} + N_2 + 2\,H_2O$$

Sonderbar ist, dass im ersten Falle die in o-Stelle zum Methyl befindliche Nitrogruppe durch das Ammoniak eliminiert wurde, während im zweiten Falle die Herausnahme in der m-Stelle erfolgte. Eine allgemein gültige Gesetzmässigkeit lässt sich daraus nicht ableiten.